

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-246192

(43)Date of publication of application : 24.09.1996

(51)Int.Cl.

C25D 11/26
B01D 53/86
B01D 53/86
B01J 23/40
B01J 23/755
B01J 23/89
C02F 1/30

(21)Application number : 07-044575

(71)Applicant : KOBE STEEL LTD
TAKENAKA KOMUTEN CO LTD

(22)Date of filing : 03.03.1995

(72)Inventor : FUJISHIMA AKIRA
HASHIMOTO KAZUHITO
OGAWA TAKATOSHI
SAITO TOSHIO
SUGIZAKI YASUAKI
ITO YOSHIMASA

(54) OXIDATION-TREATED TITANIUM OR TITANIUM-BASED ALLOY MATERIAL HAVING PHOTOCATALYTIC ACTIVITY AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To impart superior photocatalytic activity and to also impart deodorizing, antimold and antifouling properties, sterilizing action, etc., by forming an oxide layer contg. anatase type titanium oxide on the surface of a Ti or Ti-based alloy substrate.

CONSTITUTION: An oxide layer of $\geq 0.1\mu\text{m}$ thickness contg. $\geq 1\text{vol.}\%$ anatase type titanium oxide is formed on the surface of a Ti or Ti-based alloy substrate to produce the objective oxidation-treated Ti or Ti-based alloy material having photocatalytic activity.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.10.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3251144

[Date of registration] 16.11.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-246192

(43) 公開日 平成8年(1996)9月24日

(51) IntCl ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 5 D 11/26	3 0 2		C 2 5 D 11/26	3 0 2
B 0 1 D 53/86			B 0 1 J 23/40	Z A B A
	Z A B		23/89	A
B 0 1 J 23/40	Z A B		C 0 2 F 1/30	
23/755			B 0 1 D 53/36	H
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 14 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-44575

(22) 出願日 平成7年(1995)3月3日

特許法第30条第1項適用申請有り 平成6年9月5日
 社団法人電気化学協会発行の「1994年電気化学秋季大会
 講演要旨集」に発表

(71) 出願人 000001199

株式会社神戸製鋼所

兵庫県神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号

(71) 出願人 000003621

株式会社竹中工務店

大阪府大阪市中央区本町4丁目1番13号

(72) 発明者 藤嶋 昭

東京都文京区本郷7-3-1 東京大学

工学部応用化学科内

(72) 発明者 橋本 和仁

東京都文京区本郷7-3-1 東京大学

工学部応用化学科内

(74) 代理人 弁理士 植木 久一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光触媒活性を有する酸化処理チタン又はチタン基合金材及びその製法

(57) 【要約】

【構成】 チタンまたはチタン基合金基材の表面に、アナターゼ型酸化チタンを1体積%以上含有する厚さ0.1 μ m以上の酸化物層を形成した光触媒活性を有する酸化処理チタン又はチタン基合金材とその製法を開示する。

【効果】 チタンまたはチタン基合金基材の表面にアナターゼ型酸化チタンを含有する酸化物層を形成することによって、優れた光触媒活性を与えることができ、脱臭、防黴、防汚性、殺菌作用等を備えた様々の用途、例えば建築材、空調機器、浄水設備等に用いられる各種部材として有効に活用することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 チタンまたはチタン基合金基材の表面に、アナターゼ型酸化チタンを含有する酸化物層を形成したものであることを特徴とする光触媒活性を有する酸化処理チタン又はチタン基合金材。

【請求項 2】 チタン基合金基材が α 相と β 相の混合組織からなるものである請求項 1 に記載の酸化処理チタン又はチタン基合金材。

【請求項 3】 チタン基合金材が、5 A 族元素、6 A 族元素、7 A 族元素、鉄族元素、白金族元素、1 B 族元素および 4 B 族元素よりなる群から選択される少なくとも 1 種の元素を含有するものである請求項 1 に記載の酸化処理チタン又はチタン基合金材。

【請求項 4】 チタン基合金基材が、チタンとの金属間化合物を形成する元素の少なくとも 1 種を含有するものである請求項 1 に記載の酸化処理チタン又はチタン基合金材。

【請求項 5】 チタンまたはチタン基合金基材の表面に形成された酸化物層の厚さが 0.1 μm 以上であり、該酸化物層中に含まれるアナターゼ型酸化チタンの含有量が 1 体積% 以上である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の酸化処理チタン又はチタン基合金材。

【請求項 6】 請求項 1 ~ 5 のいずれかで使用されるチタン又はチタン基合金基材を陽極酸化した後、酸化性雰囲気中で加熱処理することにより、前記基材の表面に請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の酸化物層を形成することを特徴とする光触媒活性を有する酸化処理チタン又はチタン基合金材の製法。

【請求項 7】 陽極酸化を希薄酸性溶液中、50 ~ 150 V の電位で行なった後、酸化性雰囲気中 300 ~ 800 $^{\circ}\text{C}$ の温度で加熱処理する請求項 6 に記載の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、チタンまたはチタン基合金基材の表面に光触媒活性を付与することによって脱臭、防黴、防汚性、殺菌作用等を与えた酸化処理チタン又はチタン基合金材及びその製法に関し、このものは、防黴、防汚などの効果を有する建築材、空調機器、浄水設備等に用いられる各種部材として有効に活用することができる。

【0002】

【従来の技術】半導体的特性を有する金属酸化物である酸化チタン、酸化鉄、酸化タングステン、酸化亜鉛等は、従来より光触媒活性を示すことが知られており、これらの触媒活性を更に高めるため白金族元素等の金属を担持させる方法も検討されている。これら光触媒活性を有する物質は、防臭、防黴、防汚、殺菌等の効果を発揮することが報告されている。特に酸化チタンは、紫外線領域の特定波長の光を照射することによって優れた光触媒活性を示し、該光触媒作用に由来する強力な酸化反応

によって防臭、防黴、殺菌作用を発揮するので、酸化チタン微粒子の含有皮膜を殺菌リアクターとして利用したり（金属防黴誌、第 13 巻第 5 号 211 頁、1985）、酸化チタンを担持した金属や金属酸化物部材を廃棄物の清浄化に利用する方法（特公平 2-9850 号）等が提案されている。

【0003】このような酸化チタンの特徴を建築材料、空調設備、浄化設備等の部材に活かし、それら材料や機器・器材の防臭、防黴、殺菌等に応用することも既に試みられており、そのための具体的方法としては、塗膜形成材中に酸化チタン微粉末を含有せしめ、これを機器・基材の対応部位にスプレー法、ディップコート法、スピコート法などによって塗布する方法が提案されている。

【0004】ところがこのような塗布法では、酸化チタン微粒子の分散された皮膜を部材表面にコーティング形成したものであるから、微視的に見ると均一なものとはいえず、光触媒活性の発現効率が悪く、しかも皮膜強度も不十分であるため剥離し易く、また清掃等で外力を受けたときに皮膜が簡単に損傷するといった障害もあって、触媒活性の発現性と持続性に問題があり、実用化されるまでには至っていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の様な事情に着目してなされたものであって、その目的は、酸化チタンの有する光触媒作用に由来する前述の如き防臭、防黴、殺菌等の作用を、より効果的にしかも持続的に発揮させることのできる技術を確立しようとするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決することのできた本発明に係る光触媒活性を有する酸化処理チタン又はチタン基合金材の構成は、チタンまたはチタン基合金基材の表面に、アナターゼ型酸化チタンを含有する酸化物層を形成したものであるところに要旨を有するものである。

【0007】上記においては、基材として純チタンを用いてその表面に上記の様なアナターゼ型酸化チタン含有酸化物層を形成したもの、および基材としてチタン基合金を用いてその表面に上記の様なアナターゼ型酸化チタン含有酸化物層を形成したものが含まれるが、後者のチタン基合金を基材として使用するときの好ましいチタン基合金としては、

① α 相と β 相の混合組織からなるチタン基合金、

②5 A 族元素、6 A 族元素、7 A 族元素、鉄族元素、白金族元素、1 B 族元素および 4 B 族元素よりなる群から選択される少なくとも 1 種の元素を含有するチタン基合金、

③チタンとの金属間化合物を形成する元素の少なくとも 1 種を含有するチタン基合金を挙げることができ、これらのチタン基合金を使用すると、得られる酸化処理チタ

ン基合金材の光触媒活性の発現性および持続性を一層優れたものとするのができるので好ましい。

【0008】また、チタン又はチタン基合金基材表面に形成される前記酸化物層の厚さは0.1 μ m以上、より好ましくは0.5 μ m以上とし、該酸化物層中に含まれるアナターゼ型酸化チタンの含有量は1体積%以上、より好ましくは10体積%以上とすることによって、その光触媒活性を一層確実に発揮させることができる。

【0009】また、上記の様な光触媒活性を有する酸化処理チタン又はチタン基合金材は、基材となるチタン又はチタン基合金を陽極酸化した後、酸化性雰囲気中で加熱処理して表面に酸化物層を形成することにより得ることができ、このときの陽極酸化は、希薄酸性溶液中、50～150V、より好ましくは70～110Vの電位で行なうのがよく、また該陽極酸化後に行なわれる加熱処理は、酸化性雰囲気中300～800℃、より好ましくは400～700℃の温度範囲で行なうことが望ましい。

【0010】

【作用】一般に、チタンやチタン基合金は耐食性に優れたものとされており、その理由は、酸化性雰囲気下でその表面に非常に緻密で化学的に安定な酸化チタン皮膜が形成されるためである。そこでこうしたチタンの特性を活用し、チタン又はチタン基合金表面に形成される酸化チタンを利用すれば、該酸化チタンによっても前記酸化チタン微粉末含有皮膜形成による光触媒活性を発揮させることが可能であり、しかもこの様な酸化処理チタンでは、酸化皮膜の基材に対する密着性も良好で、前述の様なコーティング皮膜に指摘される皮膜剥離の問題も解消されるものと考えた。

【0011】しかしながら、大気酸化雰囲気の下で形成される通常の酸化チタン皮膜は、厚みが約0.01 μ m程度と非常に薄く、しかも必ずしも均一なものではないので、この様な酸化チタン皮膜に前述の如き防臭、防霉、殺菌等に有効な程度の光触媒活性を期待することはできないことが確認された。

【0012】そこで先ず本発明者らは、厚めの酸化チタン層を密着性よくチタン基材表面に形成することを目的として、従来から採用されている陽極酸化法および高温酸化法を採用し、光触媒活性を有する酸化物層をチタン基材表面に形成する方法を試みた。ところが、従来の陽極酸化法や高温酸化法を採用して単に酸化チタン層を厚めに形成しただけでは、基材に対して満足のいく密着性が得られないばかりでなく、優れた光触媒活性も発現されなかった。

【0013】そこで、酸化チタンの均一性や厚み等に加えてその結晶構造までも含めて、光触媒活性に与える因子を追求したところ、チタン基材表面に形成される酸化物層中にアナターゼ型酸化チタンが含まれるときは、優れた光触媒活性が確実に発揮されることをつきとめ

た。そしてこの様なアナターゼ型酸化チタンは、陽極酸化と酸化性雰囲気下での加熱処理を組み合わせる実施することによって生成することを知った。

【0014】即ち、通常の陽極酸化法や加熱酸化法を単独で採用したときに形成される酸化物層は、非晶質あるいはルチル型酸化チタンからなるものであり、この様な酸化チタンでは満足のいく光触媒活性を示さないが、上記の様に陽極酸化と加熱酸化を組み合わせた酸化処理（以下、複合酸化処理ということがある）を行なうと、酸化物層中にアナターゼ型酸化チタンが生成し、その生成によって光触媒活性が飛躍的に高められることが確認された。そして更に研究を進めた結果、優れた光触媒活性は、上記複合酸化処理によって形成される酸化物層の厚みを好ましくは0.1 μ m以上、より好ましくは0.5 μ m以上とすると共に、該酸化物層中に含まれるアナターゼ型酸化チタンの含有量を1体積%以上、より好ましくは10体積%以上にしてやれば、優れた光触媒活性が確実に発揮されることをつきとめた。

【0015】上記では基材として純チタンを使用し、複合酸化処理によってその表面にアナターゼ型酸化チタン含有酸化物層を形成する場合について説明してきたが、基材としてチタン基合金を使用した場合には、合金元素の種類によっても状況が変わってくることが予測される。

【0016】そこで、様々の合金元素を含むチタン基合金について、複合酸化処理によって形成される酸化物層の光触媒活性を調べた。その結果、チタン基合金についてもその表面に形成される酸化物がアナターゼ型酸化チタンを含有するときは、前記純チタン基材を用いた場合と同様に優れた光触媒活性を発揮することが確認された。但し合金元素の種類によっては、複合酸化処理によって形成される酸化物層中へのアナターゼ型酸化チタンの生成状況が著しく変わり、該酸化物層内にアナターゼ型酸化チタンを生成させるには、チタン基合金として、① α 相（最密六方格子）と β 相（体心立方格子）の混合組織からなるチタン基合金、

②5A族元素、6A族元素、7A族元素、鉄族元素、白金族元素、1B族元素および4B族元素よりなる群から選択される少なくとも1種の元素を含有するチタン基合金、

③チタンとの金属間化合物を形成する元素の少なくとも1種を含有するチタン合金

を選択使用すべきであることを知った。

【0017】即ち、まず上記①において α 相+ β 相混合組織からなるチタン基合金に複合酸化処理を行なった場合、本発明者らが確認したところによると β 相の直上部に形成される酸化物層中に多量のアナターゼ型酸化チタンが生成しており、光触媒活性の向上に多大な好影響を及ぼしていることが確認された。従って本発明で用いる好ましいチタン基合金としては、例えばMo、Nb、T

a, V, Ag, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Si, Wの様な β 相安定化元素の少なくとも1種を合金元素として含有し、その組織が α 相と β 相の混合組織からなるチタン基合金が挙げられる。

【0018】尚、ここではチタン基合金組織中に存在する β 相の作用を利用してアナターゼ型酸化チタンの生成を促進するものであり、その効果を有効に発揮させることのできる β 相の量は、合金元素の種類や含有量、熱処理条件等によっても変わってくるが、好ましくはチタン基合金材の金属組織中に0.1体積%程度以上、より好ましくは1体積%程度以上の β 相が含まれるものを選択することが望ましい。

【0019】但し、本発明で使用されるチタン基合金は必ずしも $\alpha+\beta$ 混合組織を有するものでなければならない訳ではなく、例えば上記②で規定する如く5A族元素(V, Nb, Ta)、6A族元素(Cr, Mo, W)、7A族元素(Mn, Re)、鉄族元素(Fe, Co, Ni,)、白金族元素(Ru, Rh, Pd, Re, Os, Ir, Pt)、1B族元素(Cu, Ag, Au)、4B族元素(Si, Sn, Pb)よりなる群から選択される元素の少なくとも1種を含有するチタン基合金についても、これを前述の様な複合酸化処理することによって、光触媒活性に優れたアナターゼ型酸化チタン含有酸化物層を形成することができる。

【0020】これら元素の含有によるアナターゼ型酸化チタン生成促進作用を有効に発揮させるための好ましい含有量は、チタン基合金材を製造する際の条件、あるいは選択する元素の種類によっても異なるが、標準的な含有量として示すならば0.01~10重量%、より好ましくは0.1~5重量%の範囲である。

【0021】更に上記③は、チタン基合金がチタンとの金属間化合物を形成する元素を含有するものであることを規定するものであり、その様な元素の具体例としてはCr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Au, Pt等が例示される。そしてこれらの元素を含むチタン基合金では、その内部に生成するチタンとの金属間化合物生成部位の直上部にアナターゼ型酸化チタンが多量生成しており、該金属酸化物がアナターゼ型酸化チタンの生成に少なからず影響を及ぼしている、という事実に基づいて規定したものである。尚、該金属間化合物としてはTiM₂型、Ti₂M型、TiM型、Ti₂M型等があり、それら金属間化合物の生成部位ではいずれもアナターゼ型酸化チタンの生成が促進されるが、中でもアナターゼ型酸化チタンの生成が最も促進されるのはTi₂M型の金属間化合物であり、その様な金属間化合物を生成する元素として特に好ましいのはFe, Co, Ni, Cu等である。

【0022】これら元素の含有に伴う金属間化合物の生成によるアナターゼ型酸化チタン生成促進作用を有効に発揮させるための好ましい含有量は、チタン基合金材を

製造する際の条件、あるいは選択する元素の種類によっても異なるが、標準的な含有量として示すならば0.01~10重量%、より好ましくは0.1~5重量%の範囲である。

【0023】ところで上記②で選択される元素の中には、前記①の β 相安定化元素と重複する元素も多数見られ、また上記③の金属間化合物生成元素と重複する元素も多数見られるが、それらはいずれも複合酸化処理によって形成される酸化物層中におけるアナターゼ型酸化チタンの生成を促進するための要因として、上記①ではチタン基合金の金属組織面から規定し、上記②では含有する元素の種類の面から規定し、上記③ではチタンとの金属間化合物を形成する元素という側面から規定するものであり、これら①、②、③の何れかに合致するものであれば、いずれも酸化物層内におけるアナターゼ型酸化チタンの生成が促進され、それによって光触媒活性の優れた酸化物層を形成することができるのである。

【0024】上記チタン基合金を基材として使用する場合であっても、その表面に形成される酸化物層の好適厚さや該酸化物層中に含まれるアナターゼ型酸化チタンの好適含有量は、前記純チタン基材を使用する場合と同じであり、優れた光触媒活性を得るには、酸化物層の厚みを好ましくは0.1 μ m以上、より好ましくは0.5 μ m以上とすると共に、該酸化物層中に含まれるアナターゼ型酸化チタンの含有量を1体積%以上、より好ましくは10体積%以上にすることが望ましい。酸化物層の厚さの上限は特に制限されないが、光触媒活性は約100 μ mの厚さで飽和し、それ以上に厚くしてもそれ以上の性能は得られないので、実用性を考えると100 μ m程度以下、より一般的には10 μ m以下に抑えるのがよい。

【0025】そしてこの様な厚さとアナターゼ型酸化チタン含有量の酸化物層を得るための好ましい方法は、純チタン基材およびチタン基合金基材の何れについても、まず陽極酸化を行なった後、酸性性雰囲気中で加熱処理する方法であり、この方法によれば、陽極酸化及び大気酸化によって酸化物層の厚さが確保されるばかりか、その後の加熱酸化処理によってアナターゼ型酸化チタンの生成が起こり、光触媒活性に優れた酸化物層を得ることができる。このときの陽極酸化は、りん酸等の希薄酸性溶液中、50~150V、より好ましくは70~110Vの範囲の電位行なうのがよく、また陽極酸化後の加熱酸化処理は、酸性性雰囲気(通常は大気雰囲気)中300~800℃、より好ましくは400~700℃の温度範囲で行なうことが望ましく、該好適温度域における好ましい保持時間は5~20分程度である。

【0026】しかして、陽極酸化時の電位が低過ぎる場合は酸化層の厚さが薄く陽極酸化後の加熱処理でも酸化皮膜の成長が起こり難くなる。また加熱酸化時の温度が低過ぎる場合はアモルファス(非晶質)酸化物からアナ

ターゼ型酸化物への変化が起こらず、逆に高過ぎる場合は結晶質酸化物として生成されるものがルチル型酸化物となり、何れの場合も、本発明で意図する様な厚さとアナターゼ型酸化チタン含有量の酸化物層が得られにくくなるからである。

【0027】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明の構成および作用効果をより具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で変更を加えて実施することも可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に含まれる。

【0028】実施例1

JIS2種の工業用純チタンを使用し、該純チタン板を強アルカリ溶液で脱脂した後、フッ酸+硝酸混合液で酸洗してから十分に水洗し乾燥した。次いで、該純チタン板を陽極とし、不溶性金属である白金を陰極として0～300Vの電位を印加することにより陽極酸化を行ない、表面に陽極酸化皮膜を形成した。次いでこれを大気雰囲気中100～1000℃の温度で加熱処理した。

【0029】得られた各酸化処理純チタン板について、その表面に形成された酸化物層の厚みおよびアナターゼ型酸化チタン含有量をオージェ電子分光法(AES)、X線光電子分光法(XPS)、ラマン散乱分析法およびX線回折法によって求めた。また、それぞれの酸化処理純チタン板について、下記の方法で光触媒活性度、脱臭能、抗菌活性を調べると共に、180°曲げ試験によって酸化物層の密着性を評価した。尚、光触媒活性試験の比較材としては、酸化チタン水性ゾルをスピンコート法

によって塗布したチタン板、及び上記酸化処理において陽極酸化のみ或は大気中加熱酸化処理のみによって酸化チタン層を形成したものについても同様の評価を行なった。

【0030】(光触媒活性度) ヨウ化カリウム水溶液に各酸化処理チタン板を浸漬し、紫外線強度の高いブラックライト(3mw/cm²)を照射することによって生成するヨウ素の生成速度を相対的に評価した。従って、この値が大きいものほど光触媒活性は高いと判断できる。

【0031】(脱臭効果) 各酸化処理チタン板を置いた石英管の外側から一定速度の紫外線(ブラックライト: 3mw/cm²)を照射しつつ一定流量のアルデヒドを流し、出口部でのアルデヒド残存濃度を測定することによって評価した。従って、この値が小さいものほど光触媒活性が高いと判断できる。

【0032】(抗菌活性) 大腸菌を一定濃度で懸濁した生理食塩水を各酸化処理チタン板の表面に滴下し、紫外線を1時間照射した後の大腸菌の生存率によって評価した。従って、この値が小さいものほど光触媒活性が高いと判断できる。

【0033】尚上記各評価に当たっては、酸化処理チタン板が存在しなくとも紫外線照射のみで進行することがあることを考慮し、全ての試料について酸化処理前のチタン板についてもブランクとして同時に実験を行なった。結果を表1、2に示す。

【0034】

【表1】

10

20

No.	酸化処理		密着性	酸化層 厚さ (μm)	アナターゼ型 酸化チタン 含有率 (体積%)	ヨウ素 生成量 相対量	アルデヒ ド残存 濃度 相 対 量	大腸菌 生存率 相対量
	陽極酸化 電位: V	大気酸化 温度: $^{\circ}\text{C}$						
1a	なし	なし	—	0.004	<検出限界	1	100	100
1b	—	—	—	—	—	60	45	32
2	20	なし	Δ	0.026	<検出限界	0	100	100
3	50	なし	Δ	0.178	<検出限界	5	98	100
4	100	なし	Δ	0.145	<検出限界	8	95	99
5	150	なし	Δ	0.248	<検出限界	5	96	97
6	200	なし	Δ	0.293	<検出限界	8	94	99
7	250	なし	Δ	0.360	<検出限界	7	93	96
8	300	なし	Δ	0.506	<検出限界	6	97	99
9	なし	100	\bigcirc	0.005	<検出限界	0	100	100
10	なし	200	\bigcirc	0.007	<検出限界	0	100	100
11	なし	300	\bigcirc	0.009	<検出限界	4	99	99
12	なし	400	\bigcirc	0.011	<検出限界	6	93	98
13	なし	500	\bigcirc	0.025	<検出限界	4	97	96
14	なし	600	\bigcirc	0.094	<検出限界	3	98	98
15	なし	700	\bigcirc	0.12	<検出限界	5	98	95
16	なし	800	\bigcirc	0.20	<検出限界	5	98	97
17	なし	900	Δ	0.57	<検出限界	6	100	100
18	なし	1000	Δ	1.2	<検出限界	3	98	96
19	20	100	\bigcirc	0.034	<検出限界	0	100	100
20	20	200	\bigcirc	0.037	<検出限界	0	100	100
21	20	500	\bigcirc	0.091	0.3	3	95	91
22	20	700	\bigcirc	0.230	0.41	0	90	91
23	20	800	\bigcirc	0.54	0.55	9	90	89
24	20	1000	Δ	1.5	0.86	3	95	96

【0035】

【表2】

No.	酸化処理		密着性	酸化層 厚さ (μm)	アナターゼ型 酸化チタン 含有率 (体積%)	ヨウ素 生成量 相対量	アルデヒ ド残存 濃度 相 対 量	大腸菌 生存率 相対量
	陽極酸化 電位: V	大気酸化 温度: $^{\circ}\text{C}$						
1a	なし	なし	—	0.004	<検出限界	1	100	100
1b	—	—	—	—	—	60	45	32
25	70	100	○	0.11	0.77	12	89	81
26	70	200	○	0.11	1.2	19	79	88
27	70	500	○	0.15	1.9	39	55	63
28	70	700	○	0.23	4.6	38	58	49
29	70	800	○	0.54	5.8	38	54	64
30	70	1000	△	1.9	0.65	18	71	82
31	110	100	○	0.16	0.82	9	80	92
32	110	200	○	0.18	3.4	19	88	73
33	110	500	○	0.23	5.5	55	47	39
34	110	700	○	1.43	11.4	87	33	32
35	110	800	○	2.0	24.3	67	39	52
36	110	1000	△	3.1	0.88	69	69	77
37	150	100	○	0.28	0.89	13	85	88
38	150	200	○	0.30	4.4	21	73	63
39	150	500	○	0.72	7.5	87	44	21
40	150	700	○	1.9	23.6	69	23	24
41	150	800	○	2.1	17.4	74	32	42
42	150	1000	△	3.2	0.88	34	69	74
43	200	100	○	0.30	0.77	7	94	87
44	200	200	○	0.34	0.92	14	75	89
45	200	500	○	0.88	0.89	15	80	79
46	200	700	○	2.1	0.3	9	79	97
47	200	800	○	2.9	<検出限界	10	87	94
48	200	1000	△	3.5	<検出限界	3	89	92
49	300	100	○	0.51	0.65	3	95	87
50	300	200	○	0.55	0.88	11	94	97
51	300	500	○	0.91	0.34	3	88	90
52	300	700	○	2.3	<検出限界	2	93	94
53	300	800	△	3.6	<検出限界	3	96	98
54	300	1000	△	4.3	<検出限界	7	95	95

【0036】上記表1、2からも明らかである様に、酸化物層中に有効量のアナターゼ型酸化チタンの存在が認められるものは、アナターゼ型酸化チタンの存在が実質的に認められないもの（No. 2～20、47、48、52～54）に比べて光触媒活性が格段に優れており、ヨウ素生成量、アルデヒド残存濃度、大腸菌生存率のいずれにおいても良好な結果を示している。また、酸化物層中に有効量のアナターゼ型酸化チタンを生成させるには、酸化処理法として陽極酸化と大気酸化を組み合わせる必要があるとあり、それらを夫々単独で実施したとしても、有効量のアナターゼ型酸化チタンを生成させることはできない（No. 2～18）。

【0037】また、アナターゼ型酸化チタンの存在が認められるものの中でも、酸化物層の厚さが0.1 μm 以上で且つ該酸化物層中に含まれるアナターゼ型酸化チタンの含有量が1体積%以上であるもの（No. 26～29、32～35、38～41）では、それら酸化物層厚さとアナターゼ型酸化チタン含有量の一方若しくは双方が不足気味であるもの（No. 21～24、30、31、36、37、42～46、49～51）に比べて、

明らかに優れた光触媒活性を有していることが分かる。そして、該表1、2の結果より、優れた光触媒活性を得るための酸化条件としては、陽極酸化電位を50～150Vの範囲に設定すると共に、加熱酸化処理を300～800 $^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で行なえばよいことが分かる。

【0038】実施例2

陽極酸化電位を10～300V、加熱酸化温度を100～1000 $^{\circ}\text{C}$ の範囲で更に細かく変更し、以下は上記実施例1と同様にして酸化処理を行ない、生成する酸化物層の厚さと密着性、酸化物層中のアナターゼ型酸化チタンの含有量を測定すると共に、夫々について光触媒活性を調べた。結果は表3～8に示す通りであり、上記実施例で得られたのと同様に、①アナターゼ型酸化チタンの存在する酸化物層を形成するには、陽極酸化と加熱酸化を組み合わせる実施することが不可決であること、②満足のいく光触媒活性を得るには、酸化物層の厚さを0.1 μm 以上にすると共に、該酸化物層中に含まれるアナターゼ型酸化チタンの含有量を1体積%以上にするのがよいこと、③この様なアナターゼ型酸化チタン含有酸化物層を形成するには、陽極酸化電位を50～150Vの範

囲に設定すると共に加熱酸化処理を300～800℃の *【0039】
 温度範囲で行なうことが望ましいこと、を確認すること 【表3】
 ができる。 *

No.	酸化処理		密着性	酸化層 厚さ (μm)	アナターゼ型 酸化チタン 含有率 (体積%)	ヨウ素 生成量 相対量	アルデヒ ド残存 濃度 相 対 量	大腸菌 生存率 相対量
	陽極酸化 電位: V	大気酸化 温度: $^{\circ}\text{C}$						
1a	なし	なし	—	0.004	<検出限界	1	100	100
1b	—	—	—	—	—	60	45	32
55	10	なし	Δ	0.013	<検出限界	0	100	100
56	20	なし	Δ	0.025	<検出限界	0	100	100
57	30	なし	Δ	0.041	<検出限界	0	100	99
58	40	なし	Δ	0.049	<検出限界	0	100	98
59	50	なし	Δ	0.078	<検出限界	6	98	100
60	60	なし	Δ	0.085	<検出限界	5	99	100
61	90	なし	Δ	0.113	<検出限界	7	100	96
62	100	なし	Δ	0.145	<検出限界	8	95	99
63	120	なし	Δ	0.151	<検出限界	7	98	98
64	130	なし	Δ	0.189	<検出限界	6	98	96
65	150	なし	Δ	0.248	<検出限界	5	96	97
66	170	なし	Δ	0.273	<検出限界	6	100	97
67	200	なし	Δ	0.293	<検出限界	8	94	99
68	230	なし	Δ	0.335	<検出限界	9	92	97
69	250	なし	Δ	0.360	<検出限界	7	93	96
70	270	なし	Δ	0.410	<検出限界	5	99	100
71	300	なし	Δ	0.506	<検出限界	6	97	99

【0040】

【表4】

No.	酸化処理		密着性	酸化層 厚さ (μm)	アナターゼ型 酸化チタン 含有率 (体積%)	ヨウ素 生成量 相対量	アルデヒ ド残存 濃度 相 対 量	大腸菌 生存率 相対量
	陽極酸化 電位: V	大気酸化 温度: $^{\circ}\text{C}$						
1a	なし	なし	—	0.004	<検出限界	1	100	100
1b	—	—	—	—	—	60	45	32
72	なし	100	○	0.005	<検出限界	0	100	100
73	なし	150	○	0.005	<検出限界	0	100	99
74	なし	200	○	0.007	<検出限界	0	100	100
75	なし	230	○	0.007	<検出限界	0	93	100
76	なし	250	○	0.008	<検出限界	6	100	99
77	なし	280	○	0.008	<検出限界	4	96	97
78	なし	300	○	0.009	<検出限界	4	99	99
79	なし	350	○	0.010	<検出限界	5	97	92
80	なし	400	○	0.011	<検出限界	6	93	98
81	なし	450	○	0.015	<検出限界	2	92	97
82	なし	480	○	0.019	<検出限界	3	89	90
83	なし	500	○	0.025	<検出限界	4	97	96
84	なし	520	○	0.054	<検出限界	3	96	96
85	なし	580	○	0.094	<検出限界	3	98	98
86	なし	740	○	0.12	<検出限界	5	98	95
87	なし	800	○	0.20	<検出限界	5	98	97
88	なし	830	○	0.31	<検出限界	6	96	94
89	なし	850	△	0.42	<検出限界	8	97	95
90	なし	900	△	0.57	<検出限界	6	100	99
91	なし	930	△	0.88	<検出限界	9	96	99
92	なし	1000	△	1.2	<検出限界	3	98	96

【0041】

* * 【表5】

No.	酸化処理		密着性	酸化層 厚さ (μm)	アナターゼ型 酸化チタン 含有率 (体積%)	ヨウ素 生成量 相対量	アルデヒ ド残存 濃度 相 対 量	大腸菌 生存率 相対量
	陽極酸化 電位: V	大気酸化 温度: $^{\circ}\text{C}$						
1a	なし	なし	—	0.004	<検出限界	1	100	100
1b	—	—	—	—	—	60	45	32
93	10	200	○	0.034	<検出限界	0	100	100
94	20	200	○	0.034	<検出限界	0	100	98
95	30	200	○	0.043	<検出限界	9	100	87
96	40	200	○	0.063	<検出限界	11	99	88
97	50	200	○	0.089	0.69	14	100	90
98	60	200	○	0.11	0.77	12	97	86
99	90	200	○	0.15	0.83	9	99	87
100	100	200	○	0.16	0.82	10	93	94
101	120	200	○	0.18	0.85	10	99	96
102	130	200	○	0.21	0.83	9	96	93
103	150	200	○	0.28	0.89	8	94	90
104	170	200	○	0.28	0.79	2	94	97
105	200	200	○	0.30	0.77	13	93	94
106	230	200	○	0.37	0.71	8	98	89
107	250	200	○	0.45	0.80	9	93	89
108	270	200	○	0.47	0.70	10	94	90
109	300	200	○	0.51	0.65	8	95	98

【0042】

50 【表6】

No.	酸化処理		密着性	酸化層 厚さ (μm)	アナターゼ型 酸化チタン 含有率 (体積%)	ヨウ素 生成量 相対量	アルデヒ ド残存 濃度 相 対 量	大腸菌 生存率 相対量
	陽極酸化 電位: V	大気酸化 温度: $^{\circ}\text{C}$						
1a	なし	なし	—	0.004	<検出限界	1	100	100
1b	—	—	—	—	—	60	45	32
110	10	350	○	0.030	<検出限界	0	99	98
111	20	350	○	0.037	0.3	0	100	98
112	30	350	○	0.059	0.41	9	100	86
113	40	350	○	0.058	0.77	11	90	87
114	50	350	○	0.10	1.2	34	75	68
115	60	350	○	0.11	1.2	32	68	45
116	90	350	○	0.15	2.1	54	53	34
117	100	350	○	0.18	3.4	61	34	12
118	120	350	○	0.24	3.6	76	36	9
119	130	350	○	0.28	3.9	68	29	11
120	150	350	○	0.30	4.4	83	69	39
121	170	350	○	0.33	2.3	21	80	73
122	200	350	○	0.34	1.5	13	94	75
123	230	350	○	0.38	0.92	8	100	89
124	250	350	○	0.45	0.91	9	98	80
125	270	350	○	0.53	0.91	10	96	89
126	300	350	○	0.55	0.88	8	98	88

【0043】

* * 【表7】

No.	酸化処理		密着性	酸化層 厚さ (μm)	アナターゼ型 酸化チタン 含有率 (体積%)	ヨウ素 生成量 相対量	アルデヒ ド残存 濃度 相 対 量	大腸菌 生存率 相対量
	陽極酸化 電位: V	大気酸化 温度: $^{\circ}\text{C}$						
1a	なし	なし	—	0.004	<検出限界	1	100	100
1b	—	—	—	—	—	60	45	32
127	10	700	○	0.21	0.33	0	91	96
128	20	700	○	0.23	0.41	0	90	91
129	30	700	○	0.21	0.65	9	81	71
130	40	700	○	0.22	0.93	19	73	70
131	50	700	○	0.22	3.6	54	43	58
132	60	700	○	0.23	4.5	62	44	32
133	90	700	○	0.81	7.3	76	32	5
134	100	700	○	1.2	9.5	79	10	10
135	120	700	○	1.4	11.4	86	9	3
136	130	700	○	1.6	15.4	43	10	23
137	150	700	○	1.9	23.6	30	48	31
138	170	700	○	1.9	0.94	12	79	76
139	200	700	○	2.1	0.3	9	77	70
140	230	700	○	2.2	0.15	9	89	79
141	250	700	○	2.2	0.11	10	100	78
142	270	700	○	2.1	0.33	10	86	75
143	300	700	○	2.3	<検出限界	3	91	91

【0044】

【表8】

No.	酸化処理		密着性	酸化層 厚さ (μm)	アナターゼ型 酸化チタン 含有率 (体積%)	ヨウ素 生成量 相対量	アルデヒ ド残存 濃度 相 対 量	大腸菌 生存率 相対量
	陽極酸化 電位: V	大気酸化 温度: $^{\circ}\text{C}$						
1a	なし	なし	—	0.004	<検出限界	1	100	100
1b	—	—	—	—	—	60	45	32
144	10	900	Δ	1.5	0.80	10	98	80
145	20	900	Δ	1.5	0.86	9	90	89
146	30	900	Δ	1.6	0.73	13	97	97
147	40	900	Δ	1.7	0.71	3	99	98
148	50	900	Δ	1.7	0.69	5	86	85
149	60	900	Δ	1.9	0.65	4	88	87
150	90	900	Δ	2.2	0.69	4	81	90
151	100	900	Δ	2.8	0.75	6	94	97
152	120	900	Δ	3.1	0.88	11	90	100
153	130	900	Δ	3.1	0.81	3	97	89
154	150	900	Δ	3.2	0.88	9	96	88
155	170	900	Δ	3.5	0.84	8	100	89
156	200	900	Δ	3.5	<検出限界	7	98	96
157	230	900	Δ	3.7	<検出限界	8	99	93
158	250	900	Δ	3.9	<検出限界	4	100	93
159	270	900	Δ	3.9	<検出限界	5	96	95
160	300	900	Δ	4.3	<検出限界	5	100	98

【0045】実施例3

様々のチタン基合金について、上記実施例1、2と同様の酸化処理による光触媒活性の良否を確認するため、種々の合金元素を所定含有量となる様にスポンジチタンと共にアルゴンガスを満たした非消耗電極型アーク溶解炉で溶解し、鑄造、800 $^{\circ}\text{C}$ での熱間鍛造、ショット酸洗、真空焼鈍、冷間圧延を順次行なった後、前記実施例1と同様にして強アルカリ溶液による脱脂、フッ酸+硝酸混合液による酸洗、水洗、乾燥を行ない、次いで、各チタン基合金板を陽極とし、不溶性金属である白金を陰極として70Vの電位を印加することによって陽極酸化を行ない、表面に陽極酸化皮膜を形成した。次いでこれを大気雰囲気中350 $^{\circ}\text{C}$ の温度で加熱処理した。

【0046】得られた各酸化処理チタン基合金板につい

て、その表面に形成された酸化物層の厚みおよびアナターゼ型酸化チタン含有量をオージェ電子分光法(AES)、X線光電子分光法(XPS)、ラマン散乱分析法およびX線回折法によって求めた。また、それぞれの酸化処理チタン基合金板について、前記と同様の方法で光触媒活性度、脱臭能、抗菌活性を調べた。尚、光触媒活性試験の比較材としては、酸化チタン水性ゾルをスピンコート法によって塗布したチタン板、及び上記酸化処理を全く行なっていない純チタン板(JIS 2種)についても同様の評価を行なった。結果を、用いた各チタン基合金板の金属組織などと共に表9、10に示す。

【0047】

【表9】

No.	合金組成	酸化処理		組織	酸化物層 厚さ (μm)	アナターゼ型 酸化チタン 含有率 (体積%)	ヨウ素 生成量 相対量	アルデヒド 残存 温度 相対量	大腸菌 生存率 相対量
		陽極酸化 電位: V	大気酸化 温度: $^{\circ}\text{C}$						
1a	純チタン	なし	なし	α	0.004	<検出限界	1	100	100
1b	スポンジ材	—	—	—	—	—	60	45	32
2	Ti-0.5Al	70	350	α	0.13	<検出限界	3	96	95
3	Ti-0.5Al	70	350	α	0.12	<検出限界	2	95	100
4	Ti-0.5Zr	70	350	α	0.12	<検出限界	5	89	89
5	Ti-0.5Zr	70	350	α	0.09	<検出限界	7	93	96
6	Ti-0.5Hf	70	350	α	0.07	<検出限界	7	87	98
7	Ti-0.5Hf	70	350	α	0.08	<検出限界	6	90	95
8	Ti-0.5V	70	350	α	0.14	<検出限界	4	86	88
9	Ti-0.5V	70	350	$\alpha + \beta$	0.17	<検出限界	7	67	45
10	Ti-0.5Nb	70	350	α	0.14	<検出限界	8	81	83
11	Ti-0.5Nb	70	350	$\alpha + \beta$	0.23	<検出限界	3	63	55
12	Ti-0.5Ta	70	350	α	0.15	<検出限界	4	93	81
13	Ti-0.5Ta	70	350	$\alpha + \beta$	0.19	<検出限界	9	69	58
14	Ti-0.5Cr	70	350	$\alpha + M_1$	0.18	7.2	39	55	45
15	Ti-0.5Cr	70	350	$\alpha + M_1$	0.19	8.6	35	61	41
16	Ti-0.5Mn	70	350	$\alpha + M_2$	0.24	6.7	35	49	53
17	Ti-0.5Mn	70	350	$\alpha + M_2$	0.20	6.9	36	43	58
18	Ti-0.5Fe	70	350	$\alpha + M_2$	0.23	7.7	39	43	37
19	Ti-0.5Fe	70	350	$\alpha + M_2$	0.24	8.0	52	48	30
20	Ti-0.5Co	70	350	$\alpha + M_2$	0.41	5.4	25	61	70
21	Ti-0.5Co	70	350	$\alpha + M_2$	0.36	5.8	33	64	59
22	Ti-0.5Ni	70	350	$\alpha + M_2$	0.45	6.3	67	29	33
23	Ti-0.5Ni	70	350	$\alpha + M_2$	0.52	9.1	73	26	27

M_1 : TiM_2 型金属間化合物、 M_2 : Ti_2M 型金属間化合物
 M_3 : TiM 型金属間化合物、 M_4 : Ti_3M 型金属間化合物

【0048】

* * 【表10】

No.	合金組成	酸化処理		組織	酸化物層 厚さ (μm)	アナターゼ型 酸化チタン 含有率 (体積%)	ヨウ素 生成量 相対量	アルデヒド 残存 温度 相対量	大腸菌 生存率 相対量
		陽極酸化 電位: V	大気酸化 温度: $^{\circ}\text{C}$						
1a	純チタン	なし	なし	α	0.004	<検出限界	1	100	100
1b	スポンジ材	—	—	—	—	—	60	45	32
24	Ti-0.5Ru	70	350	α	0.16	9.1	67	63	53
25	Ti-0.5Ru	70	350	α	0.14	7.5	56	55	45
26	Ti-0.5Rh	70	350	α	0.18	8.3	55	55	48
27	Ti-0.5Rh	70	350	α	0.18	8.4	62	59	49
28	Ti-0.5Pd	70	350	α	0.15	8.9	69	63	53
29	Ti-0.5Pd	70	350	α	0.19	9.5	68	58	56
30	Ti-0.5Re	70	350	α	0.24	7.5	64	53	62
31	Ti-0.5Re	70	350	$\alpha + \beta$	0.23	9.4	64	49	60
32	Ti-0.3Os	70	350	α	0.17	7.7	53	51	49
33	Ti-0.3Ir	70	350	α	0.17	6.8	57	43	52
34	Ti-0.5Pt	70	350	α	0.13	6.6	58	48	52
35	Ti-0.5Pt	70	350	$\alpha + M_4$	0.23	6.3	51	50	47
36	Ti-0.5Cu	70	350	$\alpha + M_2$	0.33	5.6	64	46	36
37	Ti-0.5Cu	70	350	$\alpha + M_2$	0.38	5.9	69	44	29
38	Ti-0.5Ag	70	350	$\alpha + M_2$	0.24	4.7	70	43	38
39	Ti-0.5Ag	70	350	$\alpha + M_2$	0.25	8.0	69	41	26
40	Ti-0.5Au	70	350	$\alpha + M_4$	0.17	7.5	54	53	58
41	Ti-0.5Au	70	350	$\alpha + M_4$	0.15	6.0	58	53	59

M_1 : TiM_2 型金属間化合物、 M_2 : Ti_2M 型金属間化合物
 M_3 : TiM 型金属間化合物、 M_4 : Ti_3M 型金属間化合物

【0049】表9、10より次の様に考察することができ
 ①酸化物層中にアナターゼ型酸化チタンが存在しないもの(N_o. 2~8, 10, 12)では、有効な光触媒活性を認めることができない。

②チタン基合金基材が α 相と β 相の混合組織からなるものでは、適正な陽極酸化と加熱酸化の組み合わせによって、アナターゼ型酸化チタンを含む光触媒活性の高い酸化物層を形成することができる。

【0050】③チタン基合金基材が α 相からなるものであっても、合金元素として、5A族元素、6A族元素、

7A族元素、鉄族元素、白金族元素、1B族元素および4B族元素よりなる群から選択される少なくとも1種の元素を含有するものでは、適正な陽極酸化と加熱酸化の組み合わせによって、アナターゼ型酸化チタンを含む光触媒活性の高い酸化物層を形成することができる。

【0051】④チタン基合金基材が、チタンとの金属間化合物を形成する元素の少なくとも1種を含有するものでは、適正な陽極酸化と加熱酸化の組み合わせによって、アナターゼ型酸化チタンを含む光触媒活性の高い酸化物層を形成することができる。また、金属間化合物の中でも、アナターゼ型酸化チタン生成率が最も高く優れ

た光触媒活性が得られるのは、Ti-M型金属間化合物を含むチタン基合金と判断される。

【0052】⑤チタン基合金基材の表面に形成された酸化物層の厚さが0.1μm以上で且つ該酸化物層に含まれるアナターゼ型酸化チタンの含有量が1体積%以上であるものは、いずれも優れた光触媒活性を示している。

【0053】実施例4

チタン基合金として0.5重量%のNiを含有するものを選択し、酸化処理条件を種々変更して酸化物層を形成したもののについて、上記実施例3と同様にして酸化物層の厚さ、該酸化物層中のアナターゼ型酸化チタン含有率を測定すると共に、夫々の光触媒活性(ヨウ素生成量、アルデヒド残存濃度、大腸菌生存率)を調べた。

【0054】結果は表11、12に示す通りであり、次*

*のことを確認することができる。

①陽極酸化および加熱酸化の一方のみでは、酸化物層中に有効量のアナターゼ型酸化チタンを生成させることができず、良好な光触媒活性を得ることができない。

②酸化物層の厚さが0.1μm以上であり、該酸化物層中に含まれるアナターゼ型酸化チタンの含有量が1体積%以上であるものは、いずれも優れた光触媒活性を示す。

③Ti-0.5%Ni合金の場合、その様な好ましいアナターゼ型酸化チタン含有量と厚さの酸化物層は、陽極酸化を50～150Vの電位で行ない、次いで、酸化性雰囲気中300～800℃の温度で加熱処理することによって容易に得ることができる。

【0055】

【表11】

No.	合金組成	酸化処理		組織	酸化物層厚さ(μm)	アナターゼ型酸化チタン含有率(体積%)	ヨウ素生成量 相対量	アルデヒド残存濃度 相対量	大腸菌生存率 相対量
		陽極酸化電位: V	大気酸化温度: °C						
1a	純チタン	なし	なし	α	0.004	<検出限界	1	100	100
1b	スチット材	—	—	—	—	—	60	45	32
42	Ti-0.5Ni	10	なし	α+M ₂	0.021	<検出限界	0	100	100
43	Ti-0.5Ni	20	なし	α+M ₂	0.030	<検出限界	0	100	88
44	Ti-0.5Ni	50	なし	α+M ₂	0.19	<検出限界	5	96	94
45	Ti-0.5Ni	70	なし	α+M ₂	0.25	<検出限界	5	89	97
46	Ti-0.5Ni	110	なし	α+M ₂	0.29	<検出限界	7	94	94
47	Ti-0.5Ni	150	なし	α+M ₂	0.33	<検出限界	8	93	93
48	Ti-0.5Ni	200	なし	α+M ₂	0.41	<検出限界	4	97	89
49	Ti-0.5Ni	300	なし	α+M ₂	0.55	<検出限界	6	97	95
50	Ti-0.5Ni	なし	100	α+M ₂	0.007	<検出限界	0	100	97
51	Ti-0.5Ni	なし	200	α+M ₂	0.009	<検出限界	0	100	100
52	Ti-0.5Ni	なし	300	α+M ₂	0.012	<検出限界	5	96	98
53	Ti-0.5Ni	なし	600	α+M ₂	0.031	<検出限界	5	98	99
54	Ti-0.5Ni	なし	700	α+M ₂	0.15	<検出限界	8	94	89
55	Ti-0.5Ni	なし	800	α+M ₂	0.22	<検出限界	8	96	94
56	Ti-0.5Ni	なし	1000	α+M ₂	1.9	<検出限界	6	96	93
57	Ti-0.6Ni	30	100	α+M ₂	0.044	<検出限界	3	100	98
58	Ti-0.5Ni	30	200	α+M ₂	0.041	<検出限界	9	93	95
59	Ti-0.5Ni	30	300	α+M ₂	0.095	0.39	11	90	94
60	Ti-0.5Ni	30	500	α+M ₂	0.18	0.51	9	92	94
61	Ti-0.6Ni	30	700	α+M ₂	0.29	0.69	8	90	92
62	Ti-0.5Ni	30	800	α+M ₂	0.65	0.56	5	94	93
63	Ti-0.5Ni	30	1000	α+M ₂	1.8	0.45	3	93	89
64	Ti-0.5Ni	50	100	α+M ₂	0.13	<検出限界	12	89	81
65	Ti-0.5Ni	50	200	α+M ₂	0.15	1.9	16	79	88
66	Ti-0.5Ni	50	300	α+M ₂	0.23	3.3	35	68	61
67	Ti-0.5Ni	50	500	α+M ₂	0.39	4.5	39	55	63
68	Ti-0.5Ni	50	700	α+M ₂	0.41	5.8	38	58	49
69	Ti-0.5Ni	50	800	α+M ₂	0.61	3.1	39	54	64
70	Ti-0.5Ni	50	1000	α+M ₂	1.8	0.45	18	71	82

M₂: Ti-M型金属間化合物

【0056】

【表12】

No.	合金組成	酸化処理		組織	酸化物層 厚さ (μm)	アナターゼ型 酸化チタン 含有率 (体積%)	ヨウ素 生成量 相対量	アルデヒド 残存 濃度 相対量	大腸菌 生存率 相対量
		陽極酸化 電位: V	大気酸化 温度: $^{\circ}\text{C}$						
71	Ti-0.5Ni	100	100	$\alpha + M_2$	0.14	0.90	9	80	92
72	Ti-0.5Ni	100	200	$\alpha + M_2$	0.19	3.5	19	88	73
73	Ti-0.5Ni	100	300	$\alpha + M_2$	0.35	7.7	29	58	34
74	Ti-0.5Ni	100	500	$\alpha + M_2$	0.94	18.4	55	47	39
75	Ti-0.5Ni	100	700	$\alpha + M_2$	1.6	12.6	87	33	32
76	Ti-0.5Ni	100	800	$\alpha + M_2$	2.3	5.8	67	39	52
77	Ti-0.5Ni	100	1000	$\alpha + M_2$	3.5	0.81	69	69	77
78	Ti-0.5Ni	150	100	$\alpha + M_2$	0.35	0.54	13	85	88
79	Ti-0.5Ni	150	200	$\alpha + M_2$	0.40	5.3	21	73	63
80	Ti-0.5Ni	150	300	$\alpha + M_2$	0.85	11.4	45	48	24
81	Ti-0.5Ni	150	500	$\alpha + M_2$	2.1	23.9	87	44	21
82	Ti-0.5Ni	150	700	$\alpha + M_2$	2.3	18.3	69	23	24
83	Ti-0.5Ni	150	800	$\alpha + M_2$	3.1	9.4	74	32	42
84	Ti-0.5Ni	150	1000	$\alpha + M_2$	3.4	1.3	34	59	74
85	Ti-0.5Ni	200	100	$\alpha + M_2$	0.36	0.75	7	94	87
86	Ti-0.5Ni	200	200	$\alpha + M_2$	0.39	0.99	14	75	89
87	Ti-0.5Ni	200	300	$\alpha + M_2$	0.85	0.88	19	79	88
88	Ti-0.5Ni	200	500	$\alpha + M_2$	0.93	0.35	15	80	79
89	Ti-0.5Ni	200	700	$\alpha + M_2$	1.9	0.21	9	79	97
90	Ti-0.5Ni	200	800	$\alpha + M_2$	2.3	<検出限界	10	87	94
91	Ti-0.5Ni	200	1000	$\alpha + M_2$	3.6	<検出限界	3	89	92
92	Ti-0.5Ni	300	100	$\alpha + M_2$	0.43	0.75	3	95	87
93	Ti-0.5Ni	300	200	$\alpha + M_2$	0.59	0.88	11	94	97
94	Ti-0.5Ni	300	300	$\alpha + M_2$	1.21	0.50	9	89	93
95	Ti-0.5Ni	300	500	$\alpha + M_2$	2.56	0.33	3	88	90
96	Ti-0.5Ni	300	700	$\alpha + M_2$	3.3	<検出限界	2	93	94
97	Ti-0.5Ni	300	800	$\alpha + M_2$	3.8	<検出限界	3	96	98
98	Ti-0.5Ni	300	1000	$\alpha + M_2$	4.5	<検出限界	7	95	95

M₂: Ti-M型金属間化合物

【0057】

【発明の効果】本発明は以上の様に構成されており、チタンまたはチタン基合金基材の表面にアナターゼ型酸化チタンを含有する酸化物層を形成することによって、優れた光触媒活性を与えることができ、脱臭、防黴、防汚性、殺菌作用等を備えた酸化処理チタン又はチタン基合*

* 金材を提供することができ、該酸化物層は基材との密着性においても非常に優れたものであって、取扱い過程での皮膜の剥離・損傷抵抗も大きいので、防黴、防汚などの効果を有する建築材、空調機器、浄水設備等に用いられる各種部材として有効に活用することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁵

B 01 J 23/89

C 02 F 1/30

識別記号

庁内整理番号

F I

B 01 D 53/36

B 01 J 23/74

技術表示箇所

Z A B J

3 2 1 A

(72)発明者 小川 孝寿

千葉県印旛郡印西町大塚1-5 株式会社
竹中工務店技術研究所内

(72)発明者 斉藤 俊夫

千葉県印旛郡印西町大塚1-5 株式会社
竹中工務店技術研究所内

(72)発明者 杉崎 康昭

兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号
株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(72)発明者 伊藤 喜昌

兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号
株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内